

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

| | |
|---------------------|---|
| Requested document: | EP0855368 click here to view the pdf document |
|---------------------|---|

Pyrogenic oxides and process for the preparation thereof

Patent Number: EP0855368

Publication date: 1998-07-29

Inventor(s): JANZON KARLHEINZ DR (DE); MANGOLD HELMUT DR (DE); PAULI INGO DR (US); PLAMBECK-FISCHER PEER DR (US)

Applicant(s): DEGUSSA (DE)

Requested Patent: EP0855368, B1

Application Number: EP19980100505 19980114

Priority Number (s): DE19971002230 19970123; US19970035886P 19970123

IPC Classification: C01B33/18; C01B13/24

EC Classification: C01B33/18B4, C09H3/14B, C09K3/14B

Equivalents: AU5270098, AU726460, CA2227709, JP10212118

Cited Documents: WO9529872; DE3045190; DE2132428; DE19530339; DE900574; DE2153671; JP59169922

Abstract

A process for pyrogenic oxide production by high temperature flame hydrolysis employs a central tube raw material gas mixture which has a hydrogen ratio (gamma) of less than 1 (preferably 0.7-0.9) and an oxygen ratio (lambda) of optionally less than 1 (preferably 0.7-0.9), where gamma is the ratio of supplied hydrogen (including hydrogen from the raw materials) to the stoichiometrically required hydrogen and lambda is the ratio of supplied oxygen to the stoichiometrically required oxygen. Also claimed are: (i) a pyrogenic metal or metalloid oxide (preferably silicon dioxide) produced under the above conditions; (ii) a pyrogenic silicon dioxide produced by the above process and having a BET surface of 30-150 m²/g and, when in the form of a 19% aqueous suspension, a viscosity of less than 2500 (preferably less than 1000) mPa.secs.; and (iii) a pyrogenic silicon dioxide produced by the above process and having a BET surface of 30-150 m²/g and a fractal BET dimension of less than 2.605 (as determined by N₂ adsorption in the pressure range p/p₀ = 0.5 to 0.8, according to the fractal BET theory for multilayer adsorption by the method of Pfeifer, Obert and Cole, Proc. R. Soc. London, A 423, 169 (1989)).

Data supplied from the esp@cenet database - I2



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 855 368 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
29.07.1998 Patentblatt 1998/31

(51) Int. Cl.⁶: C01B 33/18, C01B 13/24

(21) Anmeldenummer: 98100505.1

(22) Anmeldetag: 14.01.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 23.01.1997 DE 19702230

(71) Anmelder:
Degussa Aktiengesellschaft
60311 Frankfurt (DE)

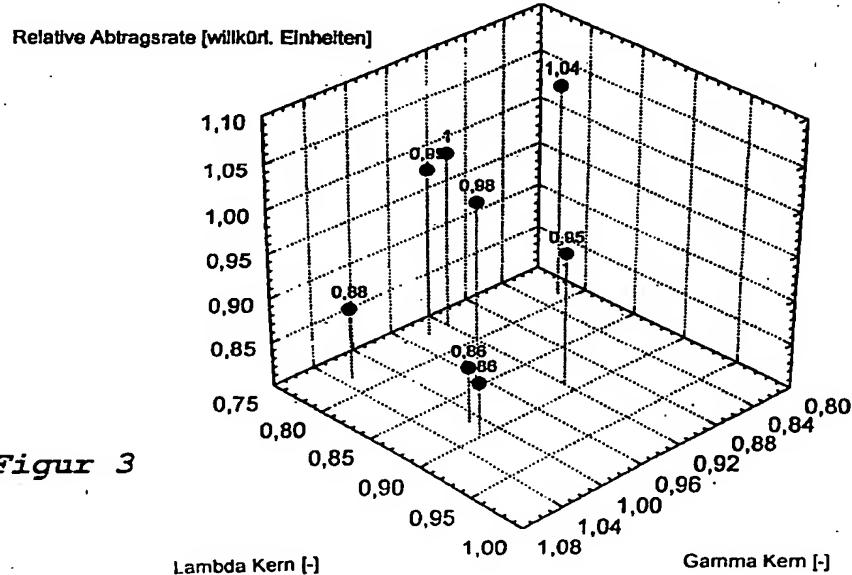
(72) Erfinder:
• Mangold, Helmut, Dr.
63517 Rodenbach (DE)
• Plambeck-Fischer, Peer, Dr.
Mobile, AL 36695 (US)
• Paull, Ingo, Dr.
Mobile, AL 36693 (US)
• Janzon, Karlheinz, Dr.
63571 Gelnhausen-Haller (DE)

(54) Pyrogene Oxide und Verfahren zu ihrer Herstellung

(57) Pyrogene Oxide mit einer BET-Oberfläche zwischen 30 und 150 m²/g weisen in einer wässrigen Suspension eine Viskosität von weniger als 2500 mPas auf. Sie werden hergestellt, indem man bei der Hochtemperaturlamellenhydrolyse das Wasserstoffverhältnis gamma und das Sauerstoffverhältnis lambda unter

eins einstellt.

Die pyrogenen Oxide werden bei der CMP-Anwendung in der Elektronikindustrie eingesetzt.



Figur 3

Beschreibung

Die Erfindung betrifft pyogene Oxide und ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Poliermittel.

5 Es ist bekannt, pyogenes Siliciumdioxid und auch andere Metall- oder Metalloidoxide mittels der Hochtemperaturflammenhydrolyse herzustellen (Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie 4. Auflage, Band 21 Seiten 464 ff).

Dabei werden Metall und/oder Metalloidhalogenverbindungen, wie zum Beispiel Siliciumhalogenverbindungen oder Organosiliciumhalogenverbindungen, in einem Brenner bekannter Bauart zusammen mit (Luft-)Sauerstoff und Wasserstoff gemischt und verbrannt. Anschließend wird die entstandene pyogene Kieselsäure von den salzsäurehaltigen Gasen abgetrennt und eventuell am Oxid noch anhaftendes Chlorid durch Behandlung mit wasserdampfhaltiger Luft entfernt.

10 Die bekannten Oxide haben den Nachteil, daß sie bei der Verwendung bei der CMP-Polierung eine zu geringe Polierleistung aufweisen.

15 Es besteht somit die Aufgabe, ein pyogenes hergestelltes Oxid mit einer verbesserten Polierleistung zu entwickeln.

20 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von pyogenen Oxiden nach dem Hochtemperaturflammenhydrolyseverfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß das Wasserstoffverhältnis gamma (des Rohstoffgasgemisches im Zentralrohr) bei der Herstellung von pyogenem Oxid unter 1 liegt, und zwar bevorzugt zwischen 0,7 und 0,9, wobei gleichzeitig das Sauerstoffverhältnis lambda (des Rohstoffgasgemisches im Zentralrohr) ebenfalls unter 1 liegt und zwar bevorzugt zwischen 0,7 und 0,9, wobei gamma das Verhältnis von eingespeistem Wasserstoff zuzüglich Wasserstoff aus den Rohstoffen zu stöchiometrisch benötigtem Wasserstoff und lambda das Verhältnis von eingespeistem Sauerstoff zu stöchiometrisch benötigtem Sauerstoff ist.

25 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein pyogenes Metall- oder Metalloidoxid, bevorzugt das Siliciumdioxid, hergestellt mittels dem erfindungsgemäßen Verfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß während der Herstellung das Wasserstoffverhältnis gamma (des Rohstoffgasgemisches im Zentralrohr) unter 1 liegt, und zwar bevorzugt zwischen 0,7 und 0,9, wobei gleichzeitig das Sauerstoffverhältnis lambda (des Rohstoffgasgemisches im Zentralrohr) ebenfalls unter 1 liegt und zwar bevorzugt zwischen 0,7 und 0,9.

30 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein pyogenes Siliciumdioxid, hergestellt mittels dem erfindungsgemäßen Verfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die BET-Oberfläche des Siliciumdioxids zwischen 30 und 150 m²/g liegt, und eine aus dem pyogenen Oxid hergestellte 19-prozentige wässrige Suspension eine Viskosität von weniger als 2500 mPas aufweist, bevorzugt von weniger als 1000 mPas.

35 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein pyogenes Siliciumdioxid, hergestellt mittels dem erfindungsgemäßen Verfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die BET-Oberfläche des Siliciumdioxids zwischen 30 und 150 m²/g liegt, und die fraktale BET-Dimension bestimmt durch N₂-Adsorption im Druckbereich p/p₀ = 0,5 bis 0,8 nach der fraktalen BET-Theorie für die Mehrlagenadsorption nach dem von Pfeifer, Obert und Cole angegebenen Verfahren (Proc. R. Soc. London, A 423, 169 (1989)) kleiner als 2,605 ist.

40 Die Herstellung von pyogenen Oxiden geschieht üblicherweise in der Art, daß die gasförmigen Ausgangsstoffe in einem derartigen stöchiometrischen Verhältnis zueinander stehen, daß der Wasserstoff, der entweder in den Rohstoffen vorhanden ist oder extern dem Brenngasmisch zugeführt wird, mindestens ausreicht um mit dem im Brenngasmisch vorhandenen Chlor (aus den Siliciumhalogenverbindungen) zu HCl-Gas abzureagieren. Die hierfür benötigte Menge an Wasserstoff wird als stöchiometrische Wasserstoffmenge bezeichnet.

45 Das Verhältnis von dem dem Brenner zugeführten Wasserstoff (externer Wasserstoff plus chemisch gebundener Wasserstoff aus den Rohstoffen) zu dem soeben definierten stöchiometrisch erforderlichen Wasserstoff wird als gamma (γ) bezeichnet. Es bedeutet demnach:

$$45 \quad \gamma = \text{dem Brenner zugeführter Wasserstoff} / \text{stöchiometrisch benötigte Wasserstoffmenge}$$

oder

$$50 \quad \text{Gamma} = \text{H}_2 \text{ eingespeist (Mol)} / \text{H}_2 \text{ stöchiometrisch (Mol)}$$

Weiterhin wird bei der Herstellung von pyogenen Oxiden eine Sauerstoffmenge (beispielsweise aus der Luft) eingesetzt, die mindestens ausreicht um die Siliciumverbindungen in Siliciumdioxid zu überführen und eventuell noch vorhandenen überschüssigen Wasserstoff zu Wasser umzusetzen.

Diese Sauerstoffmenge wird als stöchiometrische Sauerstoffmenge bezeichnet.

55 Analog wird das Verhältnis von dem dem Brenner zugeführten Sauerstoff zum stöchiometrisch benötigten Sauerstoff als lambda (λ) bezeichnet. Es bedeutet demnach:

$$\lambda = \text{dem Brenner zugeführter Sauerstoff} / \text{stöchiometrisch benötigte Sauerstoffmenge}$$

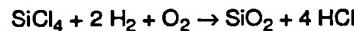
oder

$$\text{Lambda} = \text{O}_2 \text{ eingespeist (Mol)} / \text{O}_2 \text{ stöchiometrisch (Mol)}$$

5 Folgendes Beispiel soll die Verwendung der Begriffe gamma und lambda verdeutlichen:

1 kg SiCl₄ wird mit 0,5 Nm³ Wasserstoff und 3 Nm³ Luft verbrannt.

Die Grundreaktionsgleichung lautet:



10 Pro Mol SiCl₄ werden also 2 Mole Wasserstoff und 1 Mol Sauerstoff benötigt.

Wird 1 kg SiCl₄ (5,88 Mol) umgesetzt, dann ist der stöchiometrische Wasserstoffbedarf $2 \times 5,88 \text{ Mol} = 0,263 \text{ Nm}^3$ Wasserstoff.

Wird 1 kg SiCl₄ mit 0,5 Nm³ Wasserstoff verbrannt so errechnet sich gamma zu gamma = 0,5/0,263 = 1,9.

15 Der stöchiometrische Sauerstoffbedarf setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, und zwar einerseits aus dem Anteil (a), der benötigt wird, um das Siliciumdioxid zu bilden, und einem zweiten Anteil (b), um überschüssigen Wasserstoff in Wasser zu überführen.

So errechnet sich der stöchiometrische Sauerstoffbedarf für obiges Beispiel folgendermaßen:

20 Menge a): Bildung von SiO₂ = 5,88 Mol = 0,131 Nm³ (O₂)

Menge b): Wasserbildung der nicht mit SiCl₄ umgesetzten Menge an Wasserstoff (in Nm³ : 0,5 - 0,263 = 0,237 Nm³ unumgesetzter Wasserstoff der gemäß



25 eine Menge von $0,237/2 = 0,118 \text{ Nm}^3$ Sauerstoff erfordert.)

Stöchiometrischer Sauerstoffbedarf = Menge a plus Menge b = $0,131 + 0,118 = 0,249 \text{ Nm}^3$ (O₂)

Beim Einsatz von 3 Nm³ Luft (mit einem Sauerstoffgehalt von 21,0 Vol.% O₂, entsprechend = 0,63 Nm³ Sauerstoff) errechnet sich der Parameter lambda wie folgt.

$$\text{Lambda} = 0,63 / (0,131 + 0,118) = 2,53$$

Für Rohstoffe, die bereits Wasserstoff im Molekül enthalten, wie z.B. Trichlorsilan, wird bei der Rechnung der im 35 Molekül enthaltende Wasserstoff wie zusätzlich eingespeister Wasserstoff gerechnet.

Für Moleküle, die Kohlenstoff im Molekül enthalten, muß bei der Berechnung des stöchiometrischen Sauerstoffbedarfs berücksichtigt werden, daß dieser Kohlenstoff vollständig zu CO₂ abreagieren muß.

Bei der Herstellung von pyrogenen Oxiden unterscheidet man zwischen der offenen und geschlossenen Betriebsweise.

40 Bei der offenen Betriebsweise brennt die Reaktionsmischung in eine gegenüber der Atmosphäre offenen Reaktionskammer, in welcher Unterdruck herrscht, wobei Umgebungsluft mit in die Reaktionskammer eingesaugt wird. (Figur 1).

Die gasförmige Rohstoffmischung wird in einem Brenner bekannter Bauart homogen vorgemischt und verbrennt in der Reaktionskammer. Zur Vermeidung von Anbackungen wird um die ringförmige Ausströmdüse, aus der das Rohstoffgemisch ausströmt, eine zweite ringförmige Ausströmdüse gelegt, aus welcher (Mantel-)Wasserstoff strömt.

45 Definitionsgemäß werden bei der weiteren Betrachtungsweise und bei der Berechnung der Flammenparameter nur die Massenströme, die im Zentralrohr vorgemischt werden, berücksichtigt. Dies bedeutet beispielsweise, daß sich die Angabe „unterstöchiometrisch“ nur auf die Verhältnisse im Zentralrohr und nicht auf die in der Reaktionskammer bezieht.

50 Bei der geschlossenen Betriebsweise (Figur 2) brennt die Reaktionsmischung in eine gegenüber der Atmosphäre abgeschlossenen Reaktionskammer. Bei dieser Betriebsweise wird in der Regel eine genau gemessene Menge an Sekundär Luft zugegeben um die Bildung explosiver Gemische zu vermeiden.

Beim normalen Betrieb der Reaktoren zur Herstellung von pyrogenen Oxiden werden sowohl bei offener als auch bei geschlossener Betriebsweise Gamma-Werte von größer 1 (zur Vermeidung der Chlorbildung) sowie Lambda-Werte 55 größer 1 (zur Vermeidung explosibler Gemische) angestrebt.

Wird aus den pyrogenen Oxiden eine wässrige Dispersion hergestellt, so zeigt sich erfahrungsgemäß, daß bei der CMP-Anwendung dieser Dispersionen die erzielten Abtragsraten (bei gleicher spezifischer Oberfläche des eingesetzten pyrogenen Siliciumdioxids) in kritischer Weise von den Parametern bei Gamma und Lambda bei der Herstellung

des pyrogenen Oxids abhängen.

Insbesondere findet man dann eine erhöhte Polierabtragsrate, wenn bei der Herstellung des pyrogenen Oxids sowohl die Gamma-Werte von kleiner 1 als auch die Lambda-Werte von kleiner 1 eingestellt werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Oxide zeigen bei der CMP-Anwendung eine deutlich erhöhte Abtragsrate gegenüber bekannten Oxiden mit gleicher spezifischer Oberfläche ohne Verschlechterung der Oberflächenrauhigkeit.

Dies wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

Alle folgenden Beispiele wurden bei offener Betriebsweise durchgeführt (Figur 1).

Verfahren zur Bestimmung der Polierrate und der Herstellung der zwölfprozentigen Dispersion

Die Bestimmung der Polierrate erfolgt mit einer auf die pyrogenen Oxide bezogenen zwölfprozentigen Dispersion.

Die Herstellung der Dispersion und das Verfahren zur genauen Bestimmung der Abtragsrate ist in der WO 95/06690, Seite 6 beim Beispiel 1a, beschrieben. Die Polierrate der zwölfprozentigen Dispersion, die aus der pyrogenen Kieselsäure des Beispiels 3 hergestellt wurde, wird als Standard definiert und gleich eins (1) gesetzt.

Da die Bestimmung der Polierrate erst geraume Zeit nach der Herstellung der pyrogenen Kieselsäure erfolgt, wird zur schnellen Charakterisierung der pyrogenen Kieselsäure eine 19-%ige wäßrige Dispersion hergestellt. Diese 19-prozentige Dispersion dient zur Betriebskontrolle und Charakterisierung der Kieselsäure.

Die Herstellung der 19-prozentigen Dispersion geschieht folgendermaßen: 38 g pyrogenes Oxid und 162 g entionisiertes Wasser werden 5 Minuten mit einem Dissolver bei 2500 U/min gerührt. Die Viskositätsmessung erfolgt mit einem Brookfield-Viskositätsmeßgerät DV 2 bei 5 U/min (Spindelgröße 2). Die Bestimmung des Wertes erfolgt nach einer Minute.

20 Beispiel 1: (Niedrige Abtragsrate)

2000 kg/h einer Rohstoffmischung, die zu 84 Gew.% aus Siliciumtetrachlorid und zu 16 Gew.% aus Trichlorsilan besteht, werden verdampft und in einem Brenner bekannter Bauart mit 1325 Nm³/h Luft sowie mit 360 Nm³/h einer Gasmischung A, die zu 94 Vol.% aus Wasserstoff und zu 6 Vol.% aus Trichlorsilan sowie mit 177 Nm³/h einer Gasmischung B, die zu 90,4 Vol.% aus Wasserstoff, 5,6 Vol.% Stickstoff, 0,6 Vol.% Kohlenmonoxid und 3,4 Vol.% Methan besteht, gemischt. Das Gasgemisch wird entzündet, die entstehende pyogene Kieselsäure von den Gasen abgetrennt und nach der Behandlung mit Wasserdampf (zur Entsäuerung) die spezifische Oberfläche nach BET bestimmt. Diese beträgt 85 m²/g.

30 Von den im Zentralrohr gemischten Rohstoffen werden die Flammenparameter berechnet. Der Flammenparameter gamma wird zu 1,02, der Parameter lambda zu 0,90 berechnet.

Aus der so hergestellten Kieselsäure wird eine 12-prozentige wäßrige Dispersion hergestellt, mit der ein Polierversuch zur Polierung von Siliciumdioxidschichten durchgeführt wird.

Die relative Abrasionsrate der Dispersion bei der Polierung beträgt 0,86.

35 Beispiel 2: (Niedrige Abtragsrate)

2000 kg/h einer Rohstoffmischung, die zu 84 Gew.% aus Siliciumtetrachlorid und zu 16 Gew.% aus Trichlorsilan besteht, werden verdampft und in einem Brenner bekannter Bauart mit 1285 Nm³/h Luft sowie mit 385 Nm³/h einer Gasmischung A, die zu 94 Vol.% aus Wasserstoff und zu 6 Vol.% aus Trichlorsilan sowie mit 180 Nm³/h einer Gasmischung B, die zu 90,4 Vol.% aus Wasserstoff, 5,6 Vol.% Stickstoff, 0,6 Vol.% Kohlenmonoxid und 3,4 Vol.% Methan besteht, gemischt. Das Gasgemisch wird entzündet, die entstehende pyogene Kieselsäure von den Gasen abgetrennt und nach der Behandlung mit Wasserdampf (zur Entsäuerung) die spezifische Oberfläche nach BET bestimmt. Diese beträgt 85 m²/g.

45 Von den im Zentralrohr gemischten Rohstoffen werden die Flammenparameter berechnet. Der Flammenparameter gamma wird zu 1,01, der Parameter lambda zu 0,88 berechnet.

Aus der so hergestellten Kieselsäure wird eine 12-prozentige wäßrige Dispersion hergestellt, mit der ein Polierversuch zur Polierung von Siliciumdioxidschichten durchgeführt wird.

Die relative Abrasionsrate der Dispersion bei der Polierung beträgt 0,86.

50 Beispiel 3: (Gute Abtragsrate)

2000 kg/h einer Rohstoffmischung, die zu 96 Gew.% aus Siliciumtetrachlorid und zu 4 Gew.% aus Trichlorsilan besteht, werden verdampft und in einem Brenner bekannter Bauart mit 1100 Nm³/h Luft sowie mit 281 Nm³/h einer Gasmischung A, die zu 94 Vol.% aus Wasserstoff und zu 6 Vol.% aus Trichlorsilan sowie mit 229 Nm³/h einer Gasmischung B, die zu 90,4 Vol.% aus Wasserstoff, 5,6 Vol.% Stickstoff, 0,6 Vol.% Kohlenmonoxid und 3,4 Vol.% Methan besteht, gemischt. Das Gasgemisch wird entzündet, die entstehende pyogene Kieselsäure von den Gasen abgetrennt und nach der Behandlung mit Wasserdampf (zur Entsäuerung) die spezifische Oberfläche nach BET bestimmt. Diese

beträgt $82 \text{ m}^2/\text{g}$.

Von den im Zentralrohr gemischten Rohstoffen werden die Flammenparameter berechnet. Der Flammenparameter gamma wird zu 0,92, der Parameter lambda zu 0,77 berechnet.

Aus der so hergestellten Kieselsäure wird eine 12-prozentige wässrige Dispersion hergestellt, mit der ein Polierver-

5 such zur Polierung von Siliciumdioxidschichten durchgeführt wird.

Die relative Abrasionsrate der Dispersion bei der Polierung beträgt 1.

Beispiel 4: (Gute Abtragsrate)

10 2000 kg/h einer Rohstoffmischung, die zu 96 Gew.% aus Siliciumtetrachlorid und zu 4 Gew.% aus Trichlorsilan besteht, werden verdampft und in einem Brenner bekannter Bauart mit $1100 \text{ Nm}^3/\text{h}$ Luft sowie mit $260 \text{ Nm}^3/\text{h}$ einer Gasmischung A, die zu 94 Vol.% aus Wasserstoff und zu 6 Vol.% aus Trichlorsilan sowie mit $260 \text{ Nm}^3/\text{h}$ einer Gasmischung B, die zu 90,4 Vol.% aus Wasserstoff, 5,6 Vol.% Stickstoff, 0,6 Vol.% Kohlenmonoxid und 3,4 Vol.% Methan besteht, gemischt. Das Gasgemisch wird entzündet, die entstehende pyrogene Kieselsäure von den Gasen abgetrennt

15 und nach der Behandlung mit Wasserdampf (zur Entsäuerung) die spezifische Oberfläche nach BET bestimmt. Diese beträgt $81 \text{ m}^2/\text{g}$.

Von den im Zentralrohr gemischten Rohstoffen werden die Flammenparameter berechnet. Der Flammenparameter gamma wird zu 0,94, der Parameter lambda zu 0,77 berechnet.

Aus der so hergestellten Kieselsäure wird eine 12-prozentige wässrige Dispersion hergestellt, mit der ein Polierver-

20 such zur Polierung von Siliciumdioxidschichten durchgeführt wird.

Die relative Abrasionsrate der Dispersion bei der Polierung beträgt 0,99.

Beispiel 5: (Gute Abtragsrate)

25 2000 kg/h einer Rohstoffmischung, die zu 96 Gew.% aus Siliciumtetrachlorid und zu 4 Gew.% aus Trichlorsilan besteht, werden verdampft und in einem Brenner bekannter Bauart mit $1175 \text{ Nm}^3/\text{h}$ Luft sowie mit $260 \text{ Nm}^3/\text{h}$ einer Gasmischung A, die zu 94 Vol.% aus Wasserstoff und zu 6 Vol.% aus Trichlorsilan sowie mit $260 \text{ Nm}^3/\text{h}$ einer Gasmischung B, die zu 90,4 Vol.% aus Wasserstoff, 5,6 Vol.% Stickstoff, 0,6 Vol.% Kohlenmonoxid und 3,4 Vol.% Methan besteht, gemischt. Das Gasgemisch wird entzündet, die entstehende pyrogene Kieselsäure von den Gasen abgetrennt

30 und nach der Behandlung mit Wasserdampf (zur Entsäuerung) die spezifische Oberfläche nach BET bestimmt. Diese beträgt $90 \text{ m}^2/\text{g}$.

Von den im Zentralrohr gemischten Rohstoffen werden die Flammenparameter berechnet. Der Flammenparameter gamma wird zu 0,94, der Parameter lambda zu 0,82 berechnet.

Aus der so hergestellten Kieselsäure wird eine 12-prozentige wässrige Dispersion hergestellt, mit der ein Polierver-

35 such zur Polierung von Siliciumdioxidschichten durchgeführt wird.

Die relative Abrasionsrate der Dispersion bei der Polierung beträgt 0,98.

Beispiel 6: (Gute Abtragsrate)

40 1900 kg/h einer Rohstoffmischung, die zu 84 Gew.% aus Siliciumtetrachlorid und zu 16 Gew.% aus Trichlorsilan besteht, werden gemeinsam mit 100 kg/h Propyltrichlorsilan verdampft und in einem Brenner bekannter Bauart mit $1400 \text{ Nm}^3/\text{h}$ Luft sowie mit $330 \text{ Nm}^3/\text{h}$ einer Gasmischung A, die zu 94 Vol.% aus Wasserstoff und zu 6 Vol.% aus Trichlorsilan sowie mit $150 \text{ Nm}^3/\text{h}$ einer Gasmischung B, die zu 90,4 Vol.% aus Wasserstoff, 5,6 Vol.% Stickstoff, 0,6 Vol.% Kohlenmonoxid und 3,4 Vol.% Methan besteht, gemischt. Das Gasgemisch wird entzündet, die entstehende pyrogene

45 Kieselsäure von den Gasen abgetrennt und nach der Behandlung mit Wasserdampf (zur Entsäuerung) die spezifische Oberfläche nach BET bestimmt. Diese beträgt $86 \text{ m}^2/\text{g}$.

Von den im Zentralrohr gemischten Rohstoffen werden die Flammenparameter berechnet. Der Flammenparameter gamma wird zu 0,92, der Parameter lambda zu 0,89 berechnet.

Aus der so hergestellten Kieselsäure wird eine 12-prozentige wässrige Dispersion hergestellt, mit der ein Polierver-

50 such zur Polierung von Siliciumdioxidschichten durchgeführt wird.

Die relative Abrasionsrate der Dispersion bei der Polierung beträgt 0,95.

Beispiel 7: (Niedrige Abtragsrate)

55 2000 kg/h einer Rohstoffmischung, die zu 96 Gew.% aus Siliciumtetrachlorid und zu 4 Gew.% aus Trichlorsilan besteht, werden verdampft und in einem Brenner bekannter Bauart mit $1125 \text{ Nm}^3/\text{h}$ Luft sowie mit $350 \text{ Nm}^3/\text{h}$ einer Gasmischung A, die zu 94 Vol.% aus Wasserstoff und zu 6 Vol.% aus Trichlorsilan sowie mit $250 \text{ Nm}^3/\text{h}$ einer Gasmischung B, die zu 90,4 Vol.% aus Wasserstoff, 5,6 Vol.% Stickstoff, 0,6 Vol.% Kohlenmonoxid und 3,4 Vol.% Methan

besteht, gemischt. Das Gasgemisch wird entzündet, die entstehende pyogene Kieselsäure von den Gasen abgetrennt und nach der Behandlung mit Wasserdampf (zur Entsäuerung) die spezifische Oberfläche nach BET bestimmt. Diese beträgt 84 m²/g.

Von den im Zentralrohr gemischten Rohstoffen werden die Flammenparameter berechnet. Der Flammenparameter 5 gamma wird zu 1,03, der Parameter lambda zu 0,78 berechnet.

Aus der so hergestellten Kieselsäure wird eine 12-prozentige wässrige Dispersion hergestellt, mit der ein Polierversuch zur Polierung von Siliciumdioxidschichten durchgeführt wird.

Die relative Abrasionsrate der Dispersion bei der Polierung beträgt 0,88.

10 Beispiel 8: (Hohe Abtragsrate)

2000 kg/h einer Rohstoffmischung, die zu 84 Gew.% aus Siliciumtetrachlorid und zu 16 Gew.% aus Trichlorsilan besteht, werden verdampft und in einem Brenner bekannter Bauart mit 1125 Nm³/h Luft sowie mit 320 Nm³/h einer Gasmischung A, die zu 94 Vol.% aus Wasserstoff und zu 6 Vol.% aus Trichlorsilan sowie mit 125 Nm³/h einer Gasmischung 15 B, die zu 90,4 Vol.% aus Wasserstoff, 5,6 Vol.% Stickstoff, 0,6 Vol.% Kohlenmonoxid und 3,4 Vol.% Methan besteht, gemischt. Das Gasgemisch wird entzündet, die entstehende pyogene Kieselsäure von den Gasen abgetrennt und nach der Behandlung mit Wasserdampf (zur Entsäuerung) die spezifische Oberfläche nach BET bestimmt. Diese beträgt 85 m²/g.

Von den im Zentralrohr gemischten Rohstoffen werden die Flammenparameter berechnet. Der Flammenparameter 20 gamma wird zu 0,82, der Parameter lambda zu 0,79 berechnet.

Aus der so hergestellten Kieselsäure wird eine 12-prozentige wässrige Dispersion hergestellt, mit der ein Polierversuch zur Polierung von Siliciumdioxidschichten durchgeführt wird.

Die relative Abrasionsrate der Dispersion bei der Polierung beträgt 1,04.

Die Einstelldaten der aufgeführten Versuche sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

25 Die Abhängigkeit der relativen Abtragsrate bei der Polierung in Abhängigkeit von den Flammenparametern gamma und lambda ist in Figur 3 dargestellt.

Erkennbar ist, daß die höchsten Abtragsraten der Dispersion dann gefunden werden, wenn die Flammenparameter bei der Herstellung der pyrogenen Oxide deutlich unter dem Wert 1, und bevorzugt zwischen 0,9 und 0,7 liegen.

Die unterschiedliche Abtragsrate äußert sich auch in der unterschiedlichen Viskosität von wässrigen Suspensionen, 30 die aus den pyrogenen Oxiden hergestellt wurden.

Aus Tabelle 1 folgt, daß ein umgekehrter Zusammenhang zwischen Viskosität der wässrigen Suspension und der Abtragsrate vorhanden ist.

35 Die nach dem erfundungsgemäßen Verfahren hergestellten pyrogenen Kieselsäuren weisen gegenüber den nach dem bekannten Verfahren hergestellten pyrogenen Kieselsäuren eine verminderte fraktale Dimension auf. Die verminderte fraktale Dimension geht einher mit einer erhöhten Abtragsrate.

Die Bestimmung der fraktalen Dimension erfolgte durch N₂-Adsorption im Druckbereich p/p₀ = 0,5 bis 0,8. Die Auswertung der Meßergebnisse erfolgte nach der fraktalen BET-Theorie für die Mehrlagenadsorption nach dem von Pfeiffer, Obert und Cole angegebenen Verfahren. (Proc. R. Soc. London, A 423, 169 (1989)).

40 Die Abhängigkeit der Abtragsrate von der gefundenen Fraktalität ist in Figure 4 dargestellt. Zusätzlich dort eingezeichnet ist neben der Ausgleichsgeraden die 95%-Kontidenzkurve.

45

50

55

Tabelle 1

| Beispiel Nr. | Rohstoff | PTS | Luft Kern | Mischg. A | Mischg. B | Gamma Kern | Lambda Kern | Abtrags rate | BET | Visk. 18 %/ [mPas] | Fraktale Dimension |
|--------------|------------------|---------|-----------|-----------|-----------|------------|-------------|-------------------|--------|--------------------|--------------------|
| | Fließrate [kg/h] | [Nm3/h] | [Nm3/h] | [Nm3/h] | [·] | [·] | [·] | [Wilk. Einheiten] | [m²/g] | | |
| 1 2000 / R1 | 0 | 1325 | 360 | 177 | 1,02 | 0,9 | 0,88 | 85 | | | 2,607 |
| 2 2000 / R1 | 0 | 1285 | 385 | 180 | 1,01 | 0,88 | 0,88 | 85 | | | |
| 3 2000 / R2 | 0 | 1100 | 281 | 229 | 0,92 | 0,77 | 1 | 82 | 400 | | 2,581 |
| 4 2000 / R2 | 0 | 1100 | 260 | 260 | 0,94 | 0,77 | 0,99 | 81 | | | |
| 5 2000 / R2 | 0 | 1175 | 260 | 260 | 0,94 | 0,82 | 0,98 | 90 | | | 2,592 |
| 6 1900 / R1 | 100 | 1400 | 330 | 150 | 0,92 | 0,89 | 0,95 | 86 | 1058 | | 2,601 |
| 7 2000 / R2 | 0 | 1125 | 350 | 250 | 1,03 | 0,78 | 0,88 | 84 | | | |
| 8 2000 / R1 | 0 | 1125 | 320 | 125 | 0,82 | 0,79 | 1,04 | 85 | 52 | | 2,584 |

R1 = Rohstoff 1 = 16 Gew.% Trichlorsilan, 84 Gew% Siliciumtetrachlорid
 R2 = Rohstoff 2 = 4 Gew% Trichlorsilan, 96 Gew% Siliciumtetrachlорid

PTS = Propyltrichlorsilan

Mischg. A = siehe Text

Mischg. B = siehe Text

Gamma Kern: Wasserdampfverhältnis im Zentralrohr

Lambda Kern: Sauerstoffverhältnis im Zentralrohr

Abtragsrate relativ zu Beispiel 3 (per definitionen = 1)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von pyrogenen Oxiden nach dem Hochtemperaturflammenhydrolyseverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasserstoffverhältnis gamma (des Rohstoffgasgemisches im Zentralrohr) bei der Herstellung von pyrogenem Oxid unter 1 liegt, und zwar bevorzugt zwischen 0,7 und 0,9, wobei gleichzeitig das Sauerstoffverhältnis lambda (des Rohstoffgasgemisches im Zentralrohr) ebenfalls unter 1 liegt und zwar bevorzugt zwischen 0,7 und 0,9, wobei gamma das Verhältnis von eingespeistem Wasserstoff zuzüglich Wasserstoff aus den Rohstoffen zu stöchiometrisch benötigtem Wasserstoff und lambda das Verhältnis von eingespeistem Sauerstoff zu stöchiometrisch benötigtem Sauerstoff ist.
- 10 2. Ein pyrogenes Metall- oder Metalloidoxid, bevorzugt das Siliciumdioxid, hergestellt nach dem Verfahren des Anspruchs 1, dadurch gekennzeichnet, daß während der Herstellung das Wasserstoffverhältnis gamma (des Rohstoffgasgemisches im Zentralrohr) unter 1 liegt, und zwar bevorzugt zwischen 0,7 und 0,9, wobei gleichzeitig das Sauerstoffverhältnis lambda (des Rohstoffgasgemisches im Zentralrohr) ebenfalls unter 1 liegt und zwar bevorzugt zwischen 0,7 und 0,9.
- 15 3. Ein pyrogenes Siliciumdioxid hergestellt nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die BET-Oberfläche des Siliciumdioxids zwischen 30 und 150 m²/g liegt, und eine aus dem pyrogenen Oxid hergestellte 19-prozentige wässrige Suspension eine Viskosität von weniger als 2500 mPas aufweist, bevorzugt von weniger als 1000 mPas.
- 20 4. Ein pyrogenes Siliciumdioxid hergestellt nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die BET-Oberfläche des Siliciumdioxids zwischen 30 und 150 m²/g liegt, und die fraktale BET-Dimension bestimmt durch N₂-Adsorption im Druckbereich p/p₀ = 0,5 bis 0,8 nach der fraktalen BET-Theorie für die Mehrlagenadsorption nach dem von Pfeifer, Obert und Cole angegebenen Verfahren. (Proc. R. Soc. London, A 423, 169 (1989)) kleiner als 2,605 ist.
- 25 5. Verwendung der nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 hergestellten pyrogenen Oxide als Rohstoff zur Herstellung von Dispersionen, welche für CMP-Anwendungen eingesetzt werden.
- 30 6. Verwendung der nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 hergestellten pyrogenen Oxide als Rohstoff zur Herstellung von Dispersionen, welche für Polieranwendungen in der Elektronikindustrie eingesetzt werden.

35

40

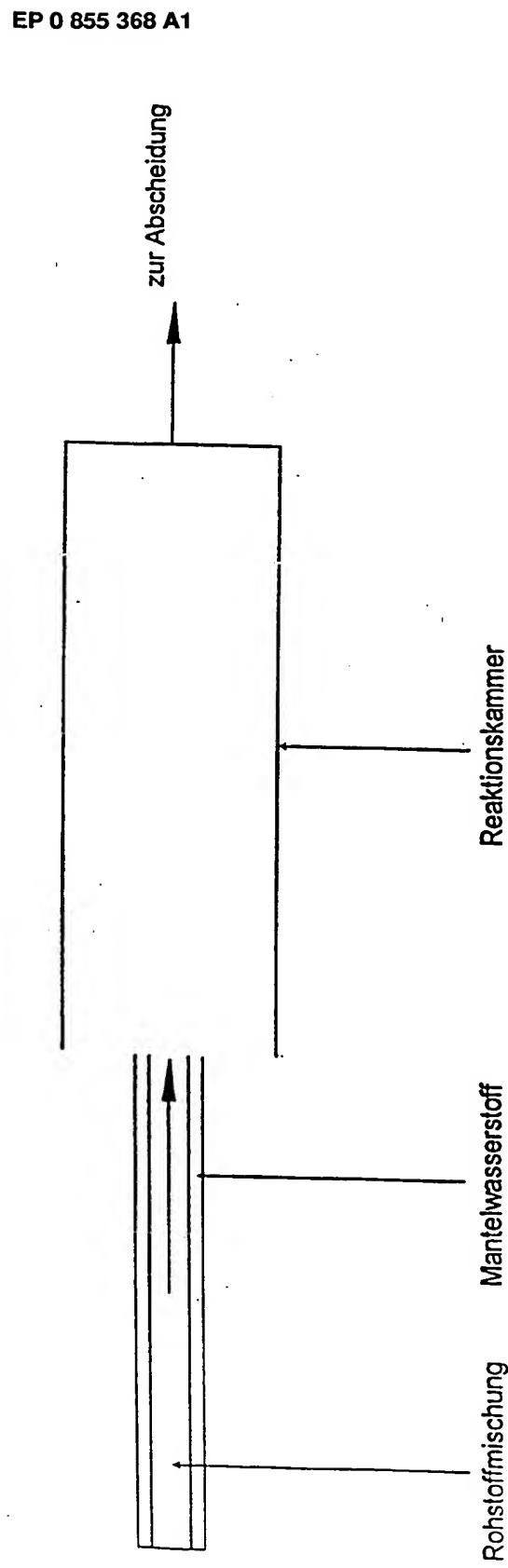
45

50

55

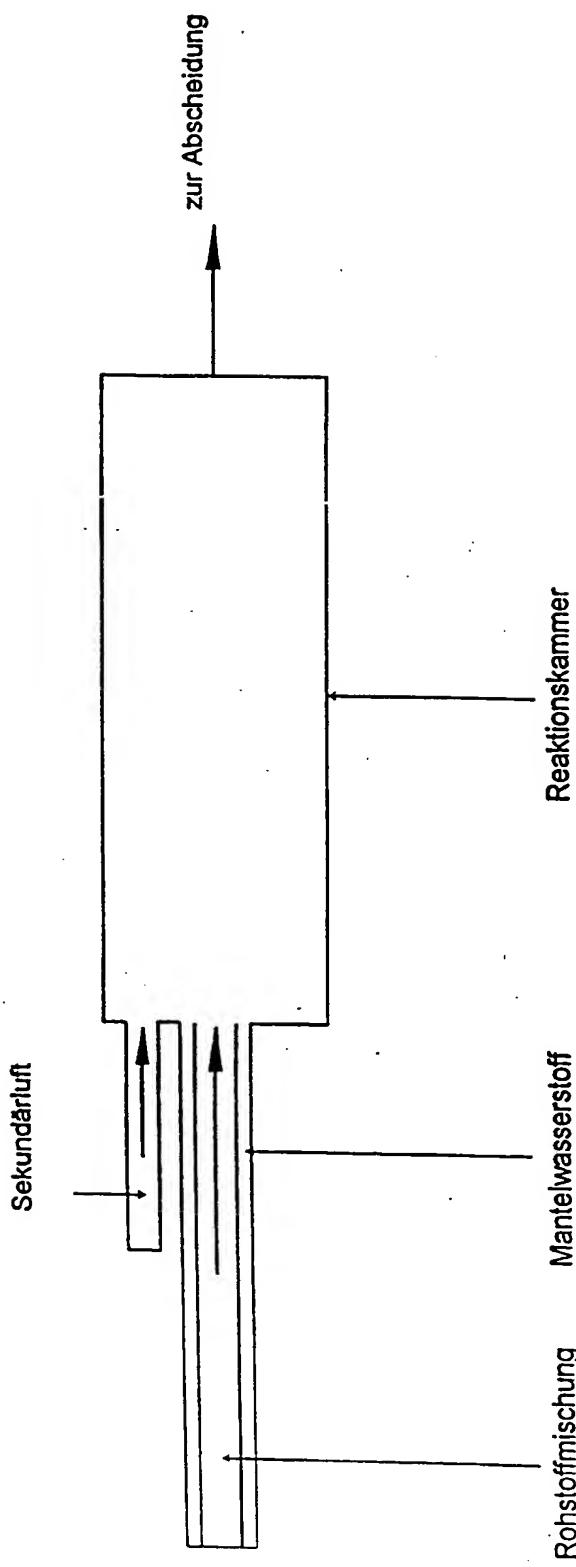
Offene Betriebsweise

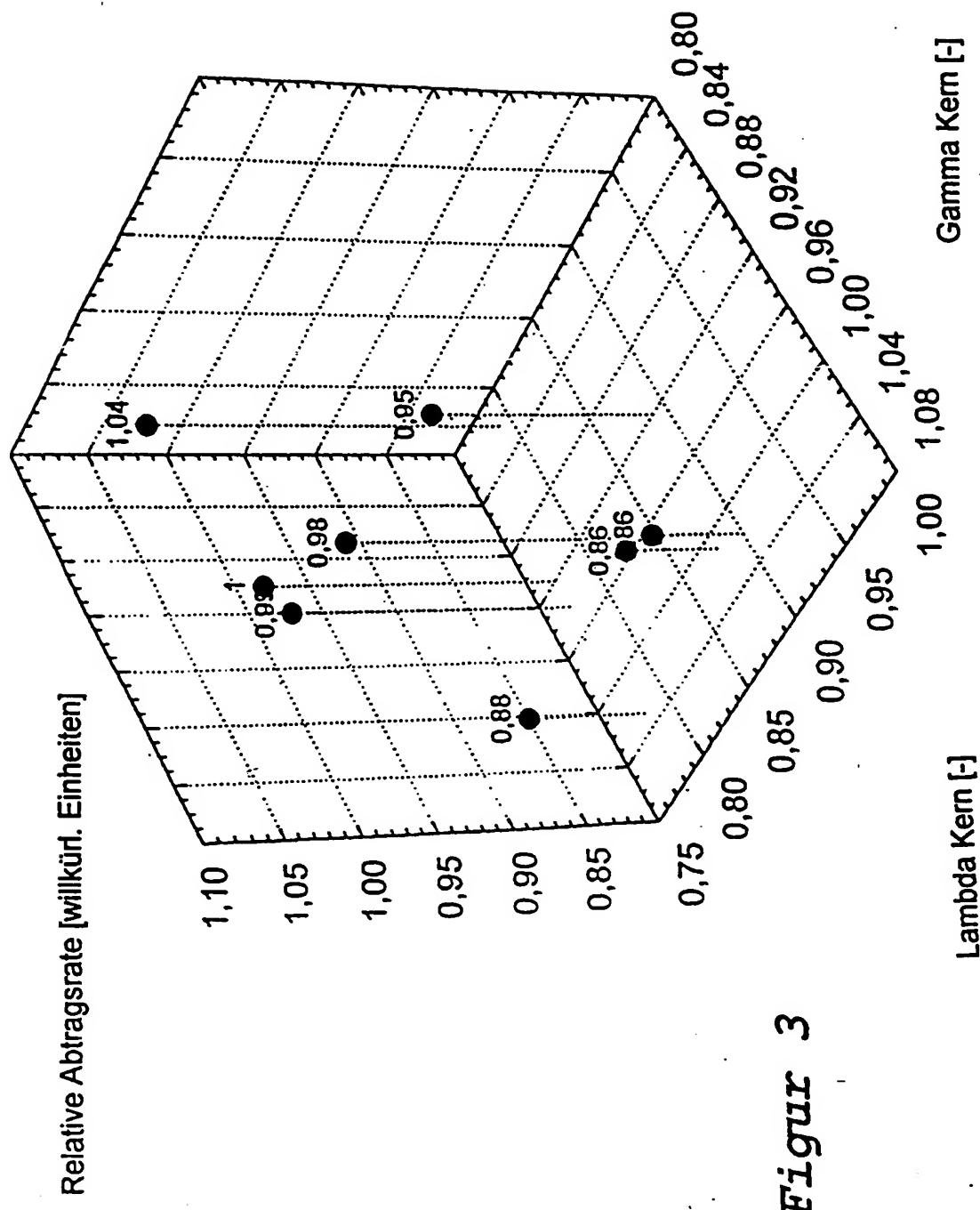
Figur 1



"Geschlossene" Betriebsweise

Figur 2





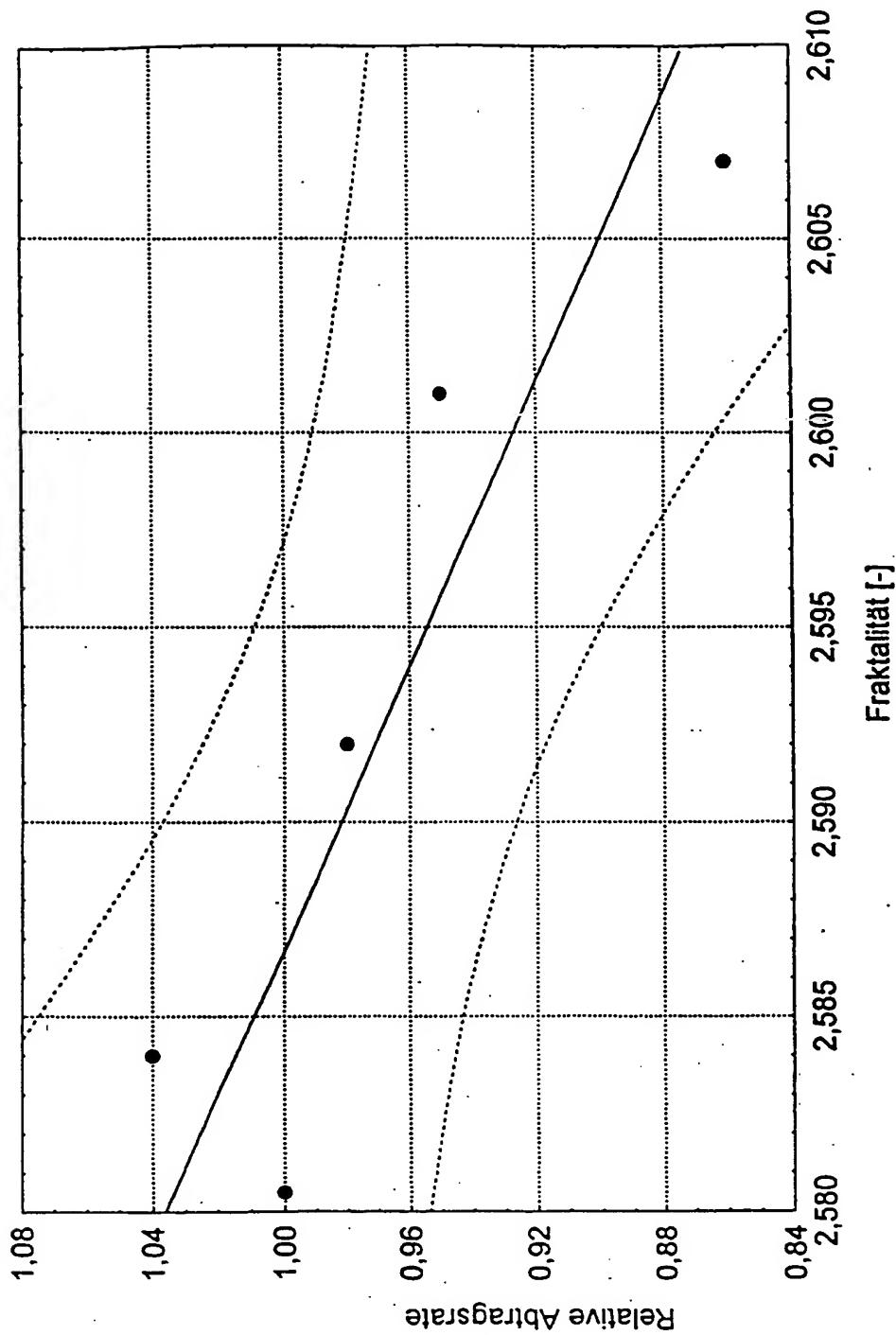


Figure 4



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 10 0505

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|---|---------------------|--|---------------|-----------------------------|--------|--------|---------------|--------------|---|--|--|--|--|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betritt Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6) | | | | | | | | | | | | |
| A | WO 95 29872 A (ULRICH RESEARCH & CONSULTING I ; ULRICH GAE (US)) * Anspruch 1 * | 1 | C01B33/18 C01B13/24 | | | | | | | | | | | | |
| A | DE 30 45 190 A (CALORIC GES APPARATEBAU) * Ansprüche 1,2 * | 1 | | | | | | | | | | | | | |
| A | DE 21 32 428 A (CITIES SERVICE CO) * Seite 7, Zeile 17 - Seite 8, Zeile 8 * | 1 | | | | | | | | | | | | | |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 021 (C-263), 29.Januar 1985 & JP 59 169922 A (TOKUYAMA SODA KK), 26.September 1984, * Zusammenfassung * | 1 | | | | | | | | | | | | | |
| A,P | DE 195 30 339 A (DEGUSSA) * Beispiele 1,2 * | 1 | | | | | | | | | | | | | |
| A | DE 900 574 C (DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT VORMALS ROESSLER) * Seite 2, Zeile 17 - Zeile 73 * | 1 | RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6) | | | | | | | | | | | | |
| A | DE 21 53 671 A (DEGUSSA AG) * Beispiel 1 * | 1 | C01B | | | | | | | | | | | | |
| <p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 33%;">Recherchenort</th> <th style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche</th> <th style="width: 34%;">Prüfer</th> </tr> <tr> <td>BERLIN</td> <td>17. März 1998</td> <td>Clement, J-P</td> </tr> <tr> <td colspan="3"> KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur </td> </tr> <tr> <td colspan="3"> T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldeatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument </td> </tr> </table> | | | | Recherchenort | Abschlußdatum der Recherche | Prüfer | BERLIN | 17. März 1998 | Clement, J-P | KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur | | | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldeatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | | |
| Recherchenort | Abschlußdatum der Recherche | Prüfer | | | | | | | | | | | | | |
| BERLIN | 17. März 1998 | Clement, J-P | | | | | | | | | | | | | |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur | | | | | | | | | | | | | | | |
| T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldeatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | | | | | | | | | | | | | | | |